

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-291257

(43)Date of publication of application : 20.12.1991

(51)Int.Cl. C07C 69/96  
 C07C 68/06  
 // B01J 23/14  
 B01J 27/04  
 B01J 27/08  
 B01J 27/122  
 B01J 27/125  
 B01J 27/232  
 B01J 27/236  
 B01J 29/06  
 B01J 31/02  
 B01J 31/04  
 B01J 31/12  
 B01J 31/20  
 B01J 31/22  
 C07B 61/00

(21)Application number : 02-408068

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1990

(72)Inventor : FUKUOKA SHINSUKE  
 TOJO MASAHIRO  
 KAWAMURA MAMORU

(30)Priority

Priority number : 01330178 Priority date : 28.12.1989 Priority country : JP

## (54) CONTINUOUS PRODUCTION OF AROMATIC CARBONATES

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compound in high selectivity, yield and reaction speed by continuously feeding a dialkylcarbonate and aromatic hydroxy compound to a continuous multistage distillation column, reacting the dialkylcarbonate with the aromatic hydroxy compound in the presence of a catalyst and pulling out the aimed compound in the liquid state from the lower part.

CONSTITUTION: A dialkylcarbonate and aromatic hydroxy compound which are raw material compounds are continuously fed to a continuous distillation column and the above-mentioned compounds are brought into contact with a catalyst to react the dialkylcarbonate with the aromatic hydroxy compound and an aliphatic alcohol produced as a by-product is continuously pulled out in gas state by distillation and the resultant aromatic carbonate is continuously pulled out in a liquid state from the lower part of distillation column. A homogeneous catalyst is continuously fed into the distillation column or a solid catalyst is arranged in the distillation column in order to allow the above-mentioned catalyst to exist in the reaction system.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application  
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
 decision of rejection]

[Date of extinction of right]

③ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

② 公開特許公報(A)

平3-291257

⑥ Int. Cl.<sup>4</sup>C 07 C 69/96  
88/06

識別記号

Z  
Z

庁内整理番号

6516-4H  
6516-4H※

⑧ 公開 平成3年(1991)12月20日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全38頁)

④ 発明の名称 芳香族カーボネート類の連続的製造法

⑨ 特 願 平2-408068

⑦ 出 願 平2(1990)12月27日

優先権主張 ⑧ 平1(1989)12月28日 ⑥ 日本(JP) ⑨ 特願 平1-238179

② 発 明 者 福 岡 伸 典 岡山県倉敷市瀬通3丁目13番 旭化成工業株式会社内  
 ② 発 明 者 東 條 正 弘 岡山県倉敷市瀬通3丁目13番 旭化成工業株式会社内  
 ② 発 明 者 河 村 守 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑦ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

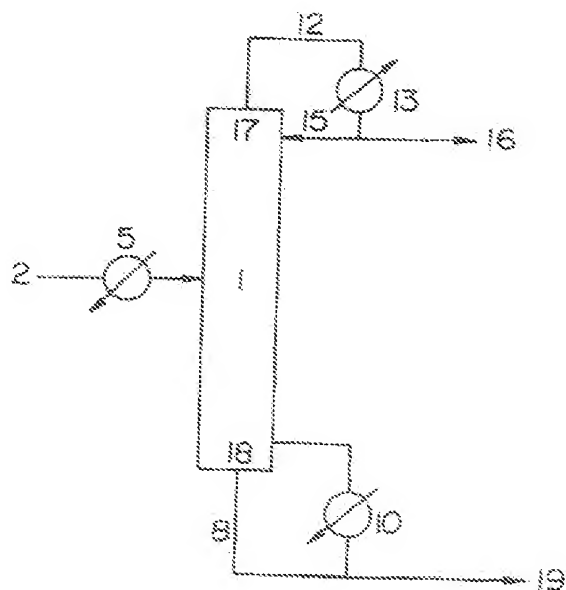
④ 代 理 人 弁理士 渡辺 一雄

最終頁に続く

## ⑤ 【要約】 (修正有)

【目的】ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物から芳香族カーボネートを連続的に高反応速度・高選択率で製造する。

【構成】ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該蒸留塔内で触媒と接触させることによって反応させながら、副生する脂肪族アルコールを蒸留によってガス状で連続的に抜き出し、生成した芳香族カーボネート類を塔下部より液体で連続的に得る。



【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族カーボネート類の連続的製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒の存在下にジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させて、アルキルアリアルカーボネート、ジアリアルカーボネート又はこれらの混合物から成る芳香族カーボネート類を製造するに当たり、原料化合物である該ジアルキルカーボネート及び該芳香族ヒドロキシ化合物を、連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該蒸留塔内で該触媒と該原料化合物とを接触させることによって反応させながら、副生する脂肪族アルコールを蒸留によってガス状で連続的に抜き出し、生成した該芳香族カーボネート類を塔下部より液状で連続的に抜き出すことを特徴とする芳香族カーボネート類の連続的製造法。

【請求項2】 均一系触媒を連続多段蒸留塔に連続的に供給することにより触媒を存在させる、請求項1記載の方法。

【請求項3】 触媒が固体触媒であり、連続多段蒸留塔内部に固体触媒を配置することにより触媒を存在させる、請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は芳香族カーボネート類の連続的製造法に関するものである。さらに詳しくは、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させて、アルキルアリアルカーボネート、ジアリアルカーボネート又はこれらの混合物から成る芳香族カーボネート類を効率よく連続的に製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させて、アルキルアリアルカーボネート、ジアリアルカーボネート又はこれらの混合物から成る芳香族カーボネート類が得られることはよく知られている。例えば、ジアルキルカ

ーボネートとして化1で表わされる化合物を用い

【0003】

【化1】

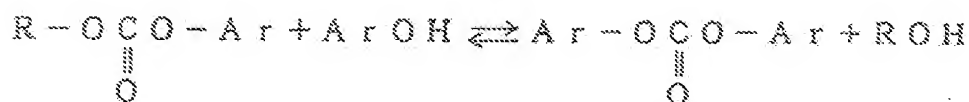
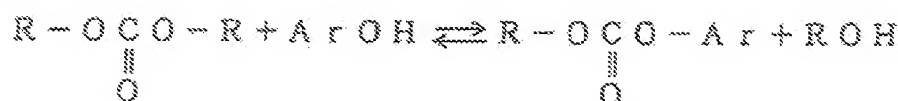


【0004】

芳香族ヒドロキシ化合物として、 $\text{ArOH}$  ( $\text{Ar}$ は1価の芳香族基) で表わされる芳香族モノヒドロキシ化合物を用いた場合、その反応は化2で表わされる。

【0005】

【化2】



【0006】

ところが、これらの反応はいずれも平衡反応であって、しかもその平衡が極端に原系に偏っていることに加えて、反応速度が遅いことから、芳香族カーボネート類をこの方法で工業的に製造するのは多大の困難を伴っていた。

これを改良するためにいくつかの提案がなされているが、その大部分は、反応速度を高めるための触媒開発に関するものである。このような触媒としては、例えば、遷移金属ハライド等のルイス酸又はルイス酸を生成させる化合物類〔特開昭51-105032号公報、特開昭56-123948号公報、特開昭56-123949号公報（西独特許公開公報第2528412号、英国特許第1499530号明細書、米国特許第4182726号明細書）〕、有機スズアルコキ

シドや有機スズオキシド類等のスズ化合物〔特開昭54-48733号公報(西独特許公開公報第2736062号)、特開昭54-63023号公報、特開昭60-169444号公報(米国特許第4554110号明細書)、特開昭60-169445号公報(米国特許第4552704号明細書)、特開昭62-277345号公報、特開平1-265063号公報〕、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩類及びアルコキシド類(特開昭56-25138号公報)、鉛化合物類(特開昭57-176932号公報)、銅、鉄、ジルコニウム等の金属の錯体類(特開昭57-183745号公報)、チタン酸エステル類〔特開昭58-185536号公報(米国特許第4410464号明細書)〕、ルイス酸とブロン酸の混合物〔特開昭60-173016号公報(米国特許第4609501号明細書)〕、Sc, Mo, Mn, Bi, Te等の化合物類(特開平1-265064号公報)、酢酸第2鉄(特開昭61-172852号公報)等が提案されている。

#### 【0007】

これらの反応における芳香族カーボネート類の収率を向上させるための他の試みは、平衡をできるだけ生成系側にずらせるようにするものである。このような方法としては、例えば、ジメチルカーボネートとフェノールとの反応において、副生してくるメタノールを共沸形成剤と共に共沸によって、留去する方法〔特開昭54-48732号公報(西独特許公開公報第2736063号、米国特許第4252737号明細書)、特開昭61-291545号公報〕、副生してくるメタノールをモレキュラーシーブで吸着させて除去する方法〔特開昭58-185536号公報(米国特許第4410464号明細書)〕が提案されている。

#### 【0008】

また、これまでに提案されている発明の中で好ましい反応方式として、反応によって副生してくるアルコール類を、原料あるいは生成物あるいは共存させている溶媒類から、分離して留去するために、反応器の上部に蒸留や分留機能を有する塔類を付加した装置を用いることも知られている〔特開昭56-123948号公報(米国特許第4182726号明細書)の実施例、特開昭56-25138号公報の実施例、特開昭60-169444号公報、(米国特許第45541

10号明細書)の実施例、特開昭60-169445号公報(米国特許第4552704号明細書)の実施例、特開昭60-173016号公報(米国特許第4609501号明細書)の実施例、特開昭61-172852号公報の実施例、特開昭61-291545号公報の実施例、特開昭62-277345号公報の実施例)。

#### 【0009】

しかしながら、これらの方法においては、いずれの場合もその反応は触媒の存在する反応器中のみで進行していることは明らかである。そして反応器の上部に設けられた蒸留塔部分は、反応器中で生成したアルコール類を、反応器中に存在する他の成分と分離するためにのみ使用されていることも明らかである。このことは特開昭61-291545号公報に詳述されており、これによれば、例えば、「このような反応には通常、反応器に蒸留塔を付加した反応蒸留を用い塔底部の反応器で反応を行いながら、塔頂部より生成する炭酸エステルより沸点の低いメタノールを留去する反応蒸留法が採用される」(同明細書第1頁右欄第12行～第17行)と記載されている。

#### 【0010】

すなわち、先行のこれらの方法における反応蒸留とは、反応をさせる部分と蒸留をする部分とが別々に存在する装置を用いて、蒸留塔部分で蒸留のみを行い反応は全く行わせないことを特徴とする方法である。このようにこれらの方法においては反応は反応器中の液相中で行われるが、副生する低沸点アルコール類が気液界面を経て液相から気相に抜き出されることによってはじめて反応の平衡が生成系側にずれ、反応が進行することになる。

#### 【0011】

しかしながら、これらの方法で使用されている反応器は槽型のものであり、気液界面積が反応器の断面積程度の小さいものであることから、反応が非常に遅いことも知られており、例えば、特開昭61-291545号公報の実施例や特開昭54-48732号公報及び特開昭54-48733号公報の実施例においては、バッチ式反応で8～45時間もの長時間をかけて反応している。このような長時間をかけた方法では、原料や中間体の副反応だけでなく、生成した芳香族カ

ーボネート類の副反応が起こりやすくなり、選択率の低下を招くことになる。

#### 【0012】

さらに、反応を行なう部分と蒸留を行う部分とが別々に存在する装置を用いるこれまでの反応蒸留といわれる方法では、特開昭61-291545号公報（第3頁左下欄第4行～第9行）にも記載されているように「反応蒸留操作は回分式でも連続式でも可能であるが、炭酸ジメチルをフェノールでエステル交換する場合、その反応速度が遅いため連続式で行なうと大きな設備を必要とするので回分式で行なう方が好ましい。」とされており、事実、これまでに提案されている前述の特許の実施例の全てにおいては、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物から成る原料化合物の少なくとも一方（通常は、高沸点化合物である芳香族ヒドロキシ化合物）と、触媒をはじめに反応器に仕込んだままで反応させるバッチ方式である。従って、原料化合物を連続的に供給し、生成物を連続的に抜き出す連続反応方式については、これまで全く開示されていなかった。

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような、これまでに提案されている方法が有している欠点がなく、芳香族カーボネート類を高い反応速度かつ高選択率で連続的に製造する方法を提供することを目的となされたものである。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、触媒の存在下でジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物からジアリールカーボネートを製造するに当り、連続多段蒸留塔内部で反応させる反応蒸留方式が前記の目的を容易に達成できる優れた方法であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

#### 【0015】

すなわち、本発明は触媒の存在下にジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させて、アルキルアリールカーボネート又はジアリールカーボネート又はこれらの混合物から成る芳香族カーボネート類を製造するに当り、原料化合物である該ジアルキルカーボネート及び該芳香族ヒドロキシ化合物を、連

続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該蒸留塔内で該触媒と該原料化合物とを接触させることによって反応させながら、副生する脂肪族アルコールを蒸留によってガス状で連続的に抜き出し、生成した該芳香族カーボネート類を塔下部より液状で連続的に抜き出すことを特徴とする芳香族カーボネート類の連続的製造法を提供するものである。

【0016】

本発明で原料化合物として用いられているジアルキルカーボネートとは、化3で表わされるものである。

【0017】

【化3】



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> はアルキル基、脂環族基、アラールキル基を表わし、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> はそれぞれ同じものであってもよいし、異なってもよいし、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は環を構成する成分であってもよい。)

【0018】

このような、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> としては例えばメチル、エチル、プロピル（各異性体）、アリル、ブチル（各異性体）、ブテニル（各異性体）、ペンチル（各異性体）、ヘキシル（各異性体）、ヘプチル（各異性体）、オクチル（各異性体）、ノニル（各異性体）、デシル（各異性体）、シクロヘキシルメチル等のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等の脂環族基；ベンジル、フェネチル（各異性体）、フェニルプロピル（各異性体）、フェニルブチル（各異性体）、メチルベンジル（各異性体）等のアラールキル基が挙げられる。なお、これらのアルキル基、脂環族基、アラールキル基において、他の置換基、例えば低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ

基、ハロゲンで置換されていてもよいし、不飽和結合を有していてもよい。

【0019】

このような $R^1$ 、 $R^2$ を有するジアルキルカーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート（各異性体）、ジアリルカーボネート、ジブテニルカーボネート（各異性体）、ジブチルカーボネート（各異性体）、ジペンチルカーボネート（各異性体）、ジヘキシルカーボネート（各異性体）、ジヘプチルカーボネート（各異性体）、ジオクチルカーボネート（各異性体）、ジノニルカーボネート（各異性体）、ジデシルカーボネート（各異性体）、ジシクロペンチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジシクロヘプチルカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジフェネチルカーボネート（各異性体）、ジ（フェニルプロピル）カーボネート（各異性体）、ジ（フェニルブチル）カーボネート（各異性体）、ジ（クロロベンジル）カーボネート（各異性体）、ジ（メトキシベンジル）カーボネート（各異性体）、ジ（メトキシメチル）カーボネート、ジ（メトキシエチル）カーボネート（各異性体）、ジ（クロロエチル）カーボネート（各異性体）、ジ（シアノエチル）カーボネート（各異性体）、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート（各異性体）、メチルブチルカーボネート（各異性体）、エチルプロピルカーボネート（各異性体）、エチルブチルカーボネート（各異性体）、ジベンジルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が用いられる。

【0020】

これらのジアルキルカーボネートの中で、本発明において好ましく用いられるのは、 $R^1$ 、 $R^2$ がそれぞれ炭素数4以下のアルキル基からなるジアルキルカーボネートであり、特に好ましいのはジメチルカーボネートである。

本発明で用いられる原料化合物である芳香族ヒドロキシ化合物とは、一般式

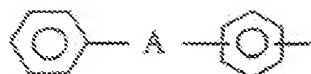


（ $Ar^1$ は一価の芳香族基を表わす。）で表わされるものであって、芳香族基に直接ヒドロキシ基が結合しているものであれば、どのようなものであってもよい。このような $Ar^1$ としては例えば、フェニル、トリル（各異性体）、キシリ

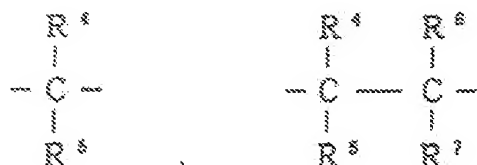
ル(各異性体)、トリメチルフェニル(各異性体)、テトラメチルフェニル(各異性体)、エチルフェニル(各異性体)、プロピルフェニル(各異性体)、ブチルフェニル(各異性体)、ジエチルフェニル(各異性体)、メチルエチルフェニル(各異性体)、ペンチルフェニル(各異性体)、ヘキシルフェニル(各異性体)、シクロヘキシルフェニル(各異性体)等の、フェニル基及び各種アルキルフェニル基類；メトキシフェニル(各異性体)、エトキシフェニル(各異性体)、ブトキシフェニル(各異性体)等の各種アルコキシフェニル基類；フルオロフェニル(各異性体)、クロロフェニル(各異性体)、プロモフェニル(各異性体)クロロ(メチル)フェニル(各異性体)、ジクロロフェニル(各異性体)等の各種ハロゲン化フェニル基類；化4で示される各種置換フェニル基類；ナフチル(各異性体)、メチルナフチル(各異性体)、ジメチルナフチル(各異性体)、クロロナフチル(各異性体)、メトキシナフチル(各異性体)、シアノナフチル(各異性体)等のナフチル基及び各種置換ナフチル基類；ピリジン(各異性体)、クマリル(各異性体)、キノリル(各異性体)、メチルピリジル(各異性体)、クロルピリジル(各異性体)、メチルクマリル(各異性体)、メチルキノリル(各異性体)等の置換及び無置換の各種ヘテロ芳香族基類等が挙げられる。

【0021】

【化4】



〔ただし、Aは単なる結合、又は—O—、—S—、  
—CO—、—SO<sub>2</sub>—等の2価の基、又は



等のアルキレン基又は置換アルキレン基

（ここで R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> はそれぞれ水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリー  
ル基、アラルキル基であって、場合により、ハロゲ  
ン原子、アルコキシ基で置換されていてもよい。）、  
又は



などのシクロアルキレン基（ここでkは3～11の  
整数であって、水素原子は低級アルキル基、アリー  
ル基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。）  
を表わし、また芳香環は低級アルキル基、低級アル  
コキシ基、エステル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、  
ハロゲン、シアノ基等の置換基によって置換されて  
いてもよい。）

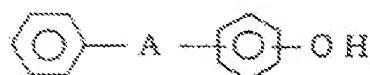
【0022】

このようなAr<sup>1</sup>を有する芳香族ヒドロキシ化合物としては、例えば、フェノ  
ール；クレゾール（各異性体）、キシレノール（各異性体）、トリメチルフェノ  
ール（各異性体）、テトラメチルフェノール（各異性体）、エチルフェノール（

各異性体)、プロピルフェノール(各異性体)、ブチルフェノール(各異性体)、ジエチルフェノール(各異性体)、メチルエチルフェノール(各異性体)、メチルプロピルフェノール(各異性体)、ジプロピルフェノール(各異性体)、メチルブチルフェノール(各異性体)、ペンチルフェノール(各異性体)、ヘキシルフェノール(各異性体)、シクロヘキシルフェノール(各異性体)等の各種アルキルフェノール類;メトキシフェノール(各異性体)、エトキシフェノール(各異性体)等の各種アルコキシフェノール類;化5で表わされる各種置換フェノール類;ナフトール(各異性体)及び各種置換ナフトール類;ヒドロキシピリジン(各異性体)、ヒドロキシクマリン(各異性体)、ヒドロキシキノリン(各異性体)等のヘテロ芳香族ヒドロキシ化合物類等が用いられる。

【0023】

【化5】



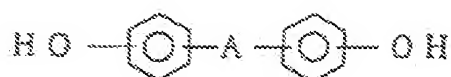
(Aは前記の通り。)

【0024】

なお、ヒドロキシル基を2個有する芳香族ジヒドロキシ化合物、例えばヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアントラセン及びそれらのアルキル置換のジヒドロキシ化合物類;化6で示される芳香族ジヒドロキシ化合物類等も用いることができる。

【0025】

【化6】



(ただし、Aは前記の通りで、芳香環は低級アルキル基、低級アルコキシ基、エステル基、ニトロ基、シアノ基等の置換基によって置換されていてもよい。)

【0026】

これらの芳香族ヒドロキシ化合物の中で、本発明において好ましく用いられるのは、 $\text{Ar}^1$ が炭素数6～10の芳香族基からなる芳香族モノヒドロキシ化合物であり、特に好ましいのはフェノールである。

また、本発明で言うアルキルアリールカーボネートとは、前記式(1)で表わされるジアルキルカーボネートの1つのアルキル基が、芳香族基に置換されたもので、化7で表わされるものである。

【0027】

【化7】



( $\text{R}^2$ は、 $\text{R}^1$ 又は $\text{R}^2$ であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{Ar}^1$ は前記の通り。)

【0028】

また、芳香族ヒドロキシ化合物がヒドロキシル基を2個有する芳香族ジヒドロキシ化合物

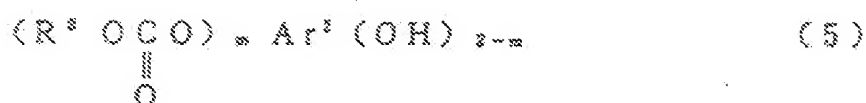


の場合には、化8で表わされるものもアルキルアリールカーボネートに含まれる

。

【0029】

【化8】



( $R^3$  は前記の通りで、 $Ar^2$  は  $Ar^1$  と同じ

骨格を有する2価の芳香族基を表わす。また、

$m$  は1又は2を表わす。)

【0030】

このようなアルキルアリアルカーボネートとしては例えば、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート（各異性体）、アリルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート（各異性体）、ペンチルフェニルカーボネート（各異性体）、ヘキシルフェニルカーボネート（各異性体）、ヘプチルフェニルカーボネート（各異性体）、オクチルトリルカーボネート（各異性体）、ノニル（エチルフェニル）カーボネート（各異性体）、デシル（ブチルフェニル）カーボネート（各異性体）、メチルトリルカーボネート（各異性体）、エチルトリルカーボネート（各異性体）、プロピルトリルカーボネート（各異性体）、ブチルトリルカーボネート（各異性体）、アリルトリルカーボネート（各異性体）、メチルキシリルカーボネート（各異性体）、メチル（トリメチルフェニル）カーボネート（各異性体）、メチル（クロロフェニル）カーボネート（各異性体）、メチル（ニトロフェニル）カーボネート（各異性体）、メチル（メトキシフェニル）カーボネート（各異性体）、メチルクミルカーボネート（各異性体）、メチル（ナフチル）カーボネート（各異性体）、メチル（ピリジル）カーボネート（各異性体）、エチルクミルカーボネート（各異性体）、メチル（ベンゾイルフェニル）カーボネート（各異性体）、エチルキシリルカーボネート（各異性体）、ベンジルキシリルカーボネート、メチル（ヒ

ドロキシフェニル) カーボネート (各異性体)、エチル (ヒドロキシフェニル) カーボネート (各異性体)、メトキシカルボニルオキシビフェニル (各異性体)、メチル (ヒドロキシビフェニル) カーボネート (各異性体)、メチル 2- (ヒドロキシフェニル) プロピルフェニルカーボネート (各異性体)、エチル 2- (ヒドロキシフェニル) プロピルフェニルカーボネート (各異性体) 等が挙げられる。

## 【0031】

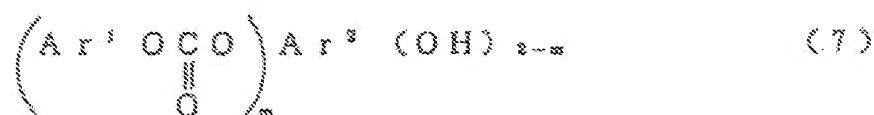
また、本発明でいうジアリールカーボネートとは、ジアルキルカーボネートの 2 つのアルキル基が芳香族基によって置換されたものであり、化 9 で表わされるものである。

## 【0032】

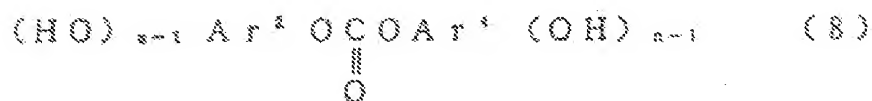
【化 9】



又は



又は



( $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $m$  は前記の通りで、 $\text{Ar}^2$  は  $\text{Ar}^1$  で説明したのと同様の芳香族基を表わし、 $\text{Ar}^1$  は  $\text{Ar}^2$  で説明したのと同様の 2 価の芳香族基を表わす。また  $n$  は 1 又は 2 を表わす。)

## 【0033】

このようなジアリールカーボネートとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート（各異性体）、フェニルトリルカーボネート（各異性体）、ジ（エチルフェニル）カーボネート（各異性体）、フェニル（エチルフェニル）カーボネート（各異性体）、ジナフチルカーボネート（各異性体）、ジ（ヒドロキシフェニル）カーボネート（各異性体）、ジ〔2-（ヒドロキシフェニル）プロピル〕フェニル〕カーボネート（各異性体）等が挙げられる。

## 【0034】

本発明においては、生成する脂肪族アルコールをガス状で抜き出し、生成する芳香族カーボネート類を液状で塔下部より抜き出す。従って、本発明では、ジアルキルカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物は、生成する脂肪族アルコールの沸点が生成物である芳香族カーボネート類の沸点より低くなるような組み合わせで使用される。

## 【0035】

このような好ましい組合せとしては、式（1）で表わされるジアルキルカーボネートと式（2）又は式（4）で表わされる芳香族ヒドロキシ化合物において、 $R^1$  及び  $R^2$  が炭素数1～4のアルキル基であり、 $Ar^1$  又は  $Ar^2$  が炭素数6～10の芳香族基である場合があげられる。特に好ましい組合せは、ジアルキルカーボネートがジメチルカーボネートであり、芳香族ヒドロキシ化合物がフェノールの場合である。この場合、生成するアルキルアリールカーボネートはメチルフェニルカーボネートであり、シアリールカーボネートはジフェニルカーボネートである。

## 【0036】

本発明で使用される触媒は、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物との反応によりアルキルアリールカーボネート又はジアリールカーボネート又はこれらの混合物からなる芳香族カーボネート類を製造し得るものであればいかなるものでも使用することができる。例えば、

（鉛化合物）

$PbO$ 、 $PbO_2$ 、 $Pb_3O_4$  等の酸化鉛類； $PbS$ 、 $Pb_2S$  等の硫化鉛類； $Pb(OH)_2$ 、 $Pb_2O_2(OH)_2$  等の水酸化鉛類； $Na_2PbO_2$ 、

$K_2 PbO_2$ ,  $NaHPbO_2$ ,  $KHPbO_2$  等の亜ナマリ酸塩類;  $Na_2 PbO_3$ ,  $Na_2 H_2 PbO_4$ ,  $K_2 PbO_3$ ,  $K_2 [Pb(OH)_6]$ ,  $K_4 PbO_4$ ,  $Ca_2 PbO_4$ ,  $CaPbO_3$  等の鉛酸塩類;  $PbCO_3$ ,  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  等の鉛の炭酸塩及びその塩基性塩類;  $Pb(OCOCH_3)_2$ ,  $Pb(OCOCH_3)_4$ ,  $Pb(OCOCH_3)_2 \cdot PbO \cdot 3H_2O$  等の有機酸の鉛塩及びその炭酸塩や塩基性塩類;  $Bu_4Pb$ ,  $Ph_4Pb$ ,  $Bu_3PbCl$ ,  $Ph_3PbBr$ ,  $Ph_3Pb$  (又は  $Ph_6Pb_2$ ),  $Bu_3PbOH$ ,  $Ph_3PbO$  等の有機鉛化合物類 (Buはブチル基、Phはフェニル基を示す);  $Pb(OCH_3)_2$ ,  $(CH_3O)Pb(OPh)$ ,  $Pb(OPh)_2$  等のアルコキシ鉛類、アリアルコキシ鉛類;  $Pb-Na$ ,  $Pb-Ca$ ,  $Pb-Ba$ ,  $Pb-Sn$ ,  $Pb-Sb$  等の鉛の合金類; ホウエン鉱、センアエン鉱等の鉛鉱物類、及びこれらの鉛化合物の水和物;

(銅族金属の化合物)

$CuCl$ ,  $CuCl_2$ ,  $CuBr$ ,  $CuBr_2$ ,  $CuI$ ,  $CuI_2$ ,  $Cu(OAc)_2$ ,  $Cu(acac)_2$ , オレフィン酸銅,  $Bu_2Cu$ ,  $(CH_3O)_2Cu$ ,  $AgNO_3$ ,  $AgBr$ , ピクリン酸銀,  $AgC_6H_6ClO_4$ ,  $Ag(ブルバレン)_3NO_3$ ,  $[AuC \equiv C - C(CH_3)_3]_n [Cu(C_7H_8)Cl]_4$  等の銅族金属の塩及び錯体 (acacはアセチルアセトンキレート配位子を表す);

(アルカリ金属の錯体)

$Li(acac)$ ,  $LiN(C_4H_9)_2$  等のアルカリ金属の錯体;

(亜鉛の錯体)

$Zn(acac)_2$  等の亜鉛の錯体;

(カドミウムの錯体)

$Cd(acac)_2$  等のカドミウムの錯体;

(鉄族金属の化合物)

$Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$ ,  $Fe(CO)_5$ ,  $Fe(C_4H_6)(CO)_3$ ,  $CO(メシチレン)_2$ ,  $(PEt_2Ph)_2$ ,  $CoC_5F_6(CO)_7$ ,  $Ni-\pi-C_5H_5NO$ , フェロセン等の鉄族金属の錯体;

(ジルコニウム錯体)

$Zr(acac)_4$ 、ジルコノセン等のジルコニウムの錯体；

(ルイス酸類化合物)

$AlX_3$ 、 $TiX_3$ 、 $TiX_4$ 、 $VOX_3$ 、 $VX_5$ 、 $ZnX_2$ 、 $FeX_3$ 、 $SnX_4$ （ここでXはハロゲン、アセトキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基である）等のルイス酸及びルイス酸を発生する遷移金属化合物；

(有機スズ化合物)

$(CH_3)_3SnOCOCH_3$ 、 $(C_2H_5)_3SnOCOC_6H_5$ 、 $Bu_3SnOCOCH_3$ 、 $Ph_3SnOCOCH_3$ 、 $Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $Ph_3SnOCH_3$ 、 $(C_2H_5)_3SnOPh$ 、 $Bu_2Sn(OCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$ 、 $Bu_2Sn(OPh)_2$ 、 $Ph_2Sn(OCH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)_3SnOH$ 、 $Ph_3SnOH$ 、 $Bu_2SnO$ 、 $(C_8H_{17})_2SnO$ 、 $Bu_2SnCl_2$ 、 $BuSnO(OH)$ 等の有機スズ化合物；

(固体触媒)

シリカ、アルミナ、チタニア、シリカチタニア、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化ガリウム、ゼオライト、希土類の酸化物等の固体触媒；これらの固体触媒の表面酸点をシリル化などの方法により修飾したもの；  
等が用いられる。

【0037】

これらの触媒は、反応条件において反応液に溶解し得るものであっても、溶解し得ないものであってもよい。また、これらの触媒は、反応に不活性な化合物や担体と混合したり、あるいはこれらに担持させて使用することもできる。

もちろん、これらの触媒成分が反応系中に存在する有機化合物、例えば、脂肪族アルコール類、芳香族ヒドロキシ化合物類、アルキルアリールカーボネート類、ジアリールカーボネート類、ジアルキルカーボネート類等と反応したものであっても良いし、反応に先立って原料や生成物で加熱処理されたものであってもよい。

【0038】

これらの触媒の中で特に好ましく用いられるのは、 $PbO$ 、 $PbO_2$ 、 $Pb_3O_4$ 等の酸化鉛類； $Pb(OH)_2$ 、 $Pb_2O_2(OH)_2$ 等の水酸化鉛類； $PbCO_3$ 、 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 等の鉛の炭酸塩及びその塩基性塩類； $Pb(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3O)Pb(OPh)$ 、 $Pb(OPh)_2$ 等のアルコキシ鉛類；アリールオキシ鉛類等の鉛化合物であり、さらにはこれらの鉛化合物が反応系中に存在する有機化合物と反応したもの、あるいはこれらの鉛化合物が反応に先立って原料や生成物で加熱処理されたものも好ましく用いられる。

#### 【0039】

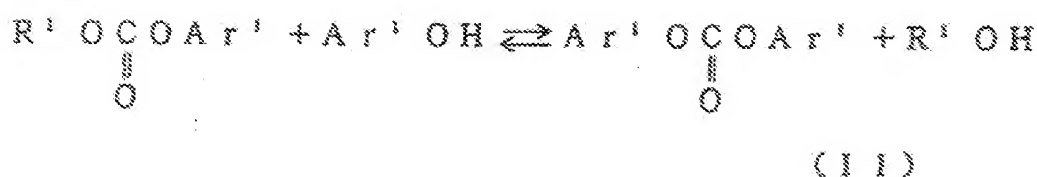
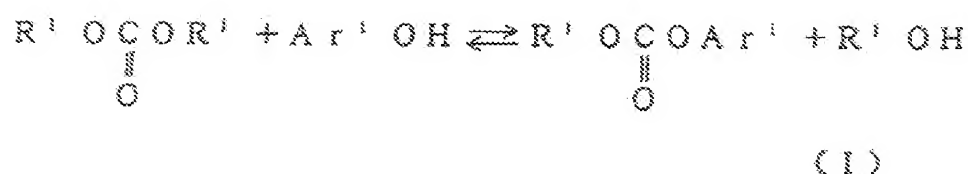
本発明で用いられる連続多段蒸留塔とは、蒸留の段数が2段以上の多段を有する蒸留塔であって、連続蒸留が可能なものであるならばどのようなものであってもよい（本発明でいう蒸留塔の段数とは、棚段塔の場合には、その棚段の数を表わし、充填塔式その他の蒸留塔については理論段数を表わす。）。このような連続多段蒸留塔としては、例えば泡鐘トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した棚段塔式のものや、ラシヒリング、レッシングリング、ボールリング、ベルルサドル、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリバック、スルザーパッキング、メラバック等の各種充填物を充填した充填塔式のものと、通常、連続式が多段蒸留塔として用いられるものならばどのようなものでも使用することができる。さらには、棚段部分と充填物の充填された部分とを合わせ持つ蒸留塔も好ましく用いられる。また、固体触媒を用いる場合、この固体触媒を充填物の一部又は全部とする充填塔式蒸留塔も好ましく用いられる。

#### 【0040】

本発明の反応は通常、液相中で行われ、例えばジアルキルカーボネートとして対称型ジアルキルカーボネート（ $R^1 = R^2$ ）を用い、芳香族ヒドロキシ化合物として芳香族モノヒドロキシ化合物を用いる場合、次のような化9で表わされるような平衡反応である。

#### 【0041】

【化10】



【0042】

本発明の方法は、これらの反応を触媒の存在する連続多段蒸留塔内において行わせ、さらにより好ましくは触媒の存在する複数段において行わせると同時に、反応によって生成してくる低沸点生成物を蒸留によって反応系から分離させる反応蒸留塔方式を用いることを特徴としており、この方法によって初めて高収率・高選択率で芳香族カーボネートを連続的に製造できるようになった。

【0043】

本発明の方法が従来の方法と比べて反応速度が高く収率（又は生産性）及び選択率を飛躍的に向上させている正確な理由は明らかではないが次のようなことが推定される。

前記一般式（I）、（II）で表わされる本発明の反応は、いずれも平衡反応であって、しかもその平衡はいずれも極端に原系に偏っている。従って、いずれの反応においても、反応率を高めるためには、反応によって生成する低沸点生成物である副生成物（通常、脂肪族アルコール）を反応液中からできるだけ速く除去する必要がある。

【0044】

しかしながら、先行技術に記載されているような、蒸留塔を上部に設置した反応釜を用いる反応方式ではどうしても反応速度を上げることができなかった。こ

合、該蒸留塔内に固体触媒を配置することにより、反応系に触媒を存在させることもできるし、これらを併用した方法であってもよい。

# 【0050】

均一系触媒を該蒸留塔に連続的に供給する場合には、原料であるジアルキルカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物のいずれか又は両方に混合して原料の供給と同時に供給してもよいし、原料の供給位置とは異なる段にしてもよい。また、塔底から少なくとも1段以上の段を有する位置であればどのような位置に触媒を供給してもよい。しかし、該蒸留塔内で実際に反応が進行するのは、通常、触媒が供給される位置から下の領域であることから、塔頂から原料供給位置までの間の領域に触媒を供給することが好ましい。また、不均一系の固体触媒を用いる場合、その触媒は該蒸留塔内の任意の位置に必要量充填することができ、この触媒の存在する層の理論段が少なくとも1段以上あればよく、好ましくは少なくとも2段以上あればよい。

# 【0051】

この固体触媒は蒸留塔の充填物としての効果も有している。また、該蒸留塔内で触媒が存在しない領域では、反応生成物の濃縮等の通常の蒸留塔としての機能のみを果たすことになる。

本発明の方法は、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを連続多段蒸留塔に連続的に供給し、該蒸留塔内において、触媒の存在下に反応を行わせると同時に反応によって生成する低沸点生成物である脂肪族アルコールを蒸留によって該蒸留塔の上部からガス状で連続的に抜き出し、高沸点生成物である芳香族カーボネートを該蒸留塔の下部から液状で連続的に抜き出すことによって、芳香族カーボネート類を連続的に製造することを特徴としているものである。

# 【0052】

該ジアルキルカーボネートと該芳香族ヒドロキシ化合物を連続多段蒸留塔に連続的に供給する方法については、特別な限定はなく、それらが該蒸留塔の少なくとも1段以上、好ましくは2段以上の領域において、触媒と接触させることができるような供給方法であれば、どのような方法であってもよい。すなわち、該ジアルキルカーボネートと該芳香族ヒドロキシ化合物は連続多段蒸留塔の上記の条件

を満たす段に必要な数の導入口から連続的に供給することができ、また該出発物質と該反応物質とは該蒸留塔の同じ段に導入されてもよいし、それぞれ別の段に導入されてもよい。

### 【0053】

また、該ジアルキルカーボネートと該芳香族ヒドロキシ化合物は液状、ガス状又は液とガスとの混合物として連続的に供給される。

このように該ジアルキルカーボネートと該芳香族ヒドロキシ化合物を連続多段蒸留塔に連続的に供給する以外に、付加的にガス状の該ジアルキルカーボネート及び／又は該芳香族ヒドロキシ化合物を該蒸留塔の下部から断続的又は連続的に供給することも好ましい方法である。

### 【0054】

該ジアルキルカーボネートと該芳香族ヒドロキシ化合物から成る原料のうち、より高沸点の原料を触媒の存在する段よりも上部の段に液状又は気液混合状態で該蒸留塔に連続的に供給し、より低沸点の原料をガス状で該蒸留塔の下部から連続的に供給する方法も好ましい方法である。この場合、上部より供給する高沸点原料中に、低沸点原料が含まれていても、もちろん構わない。

### 【0055】

これらの供給原料中に、生成物である脂肪族アルコール、アルキルアリアルカーボネート、及びジアリアルカーボネート等が含まれていてもよいが、本反応は可逆反応であるため、これらの生成物の濃度があまり高い場合には原料の反応率を低下させるため好ましくない。

連続多段蒸留塔に供給するジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物との量比は、触媒の種類及び量、並びに反応条件によっても変わり得るが、通常、供給原料中の該ジアルキルカーボネートに対して該芳香族ヒドロキシ化合物はモル比で0.01～1000倍の範囲で供給するのが好ましい。

### 【0056】

本発明においては、連続多段蒸留塔内での反応により低沸点生成物である脂肪族アルコールはガス状で該蒸留塔より連続的に抜き出される。この場合、ガス状抜き出し物は脂肪族アルコール単独でもよいし、原料化合物との混合物であって

もよいし、また高沸点生成物を少量含んでいてもよい。

連続多段蒸留塔から、低沸点生成物を含むガス状物質を抜き出す抜き出し口は、塔底以外の任意の位置に設けることができるが、蒸気相中の低沸点生成物の濃度は、通常、塔の上部にいくに従って増加している。従って、原料供給位置から塔頂の間又は塔頂部にガス状物質の抜き出し口を設けることが好ましく、塔頂部に設けることがさらに好ましい。このようにして抜き出されたガス状成分を、冷却等によって液状にし、その一部を該蒸留塔の上部に戻す、いわゆる還流操作を行ってもよい。この還流操作によって還流比を増加させると、低沸点生成物の蒸気相への蒸留効率が高くなるため、抜き出すガス成分中の低沸点生成物濃度を増加させることができる。しかしながら、あまり還流比を増加させると必要な熱エネルギーが大きくなるので好ましくない。従って、還流比は、通常0～20が用いられ、好ましくは、0～10が用いられる。

#### 【0057】

本発明の方法によって生成する芳香族カーボネート類は高沸点生成物として連続多段蒸留塔の下部より液状で連続的に抜き出される。この場合、液状抜き出し物は高沸点生成物単独でもよいし、原料化合物との混合物であってもよいし、また低沸点生成物を少量含んでいてもよい。反応条件下において反応液に溶解し得る高沸点の触媒を用いる場合は、この液状抜き出し物中に該触媒も含まれる。高沸点生成物を含む液状物質を連続多段蒸留塔から抜き出す抜き出し口は、塔下部に設けられ、特に好ましくは塔底部に設けられる。このようにして抜き出された液状物質は、その一部をリボイラーで加熱することによって、ガス状又は気液混合物の状態の状態で該蒸留塔の下部に戻してもよい。

#### 【0058】

本発明で用いられる触媒の量は、使用する触媒の種類、連続多段蒸留塔の種類、ジアルキルカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物の種類やその量比、反応温度並びに反応圧力等の反応条件の違い等によっても異なるが、触媒を連続多段蒸留塔の反応域に連続的に供給する場合には、供給原料であるジアルキルカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物の合計重量に対する割合で表わして、通常0.0001～50重量%で使用される。また固体触媒を連続多段蒸留塔内に設置

して使用する場合には、該蒸留塔の空塔容積に対して、0.01～75体積%の触媒量が好ましく用いられる。

#### 【0059】

本発明においては、反応は触媒の存在する連続多段蒸留塔内において起こるため、生成する反応生成物の量は、通常、該蒸留塔内のホールドアップ液量に依存している。つまり、同じ塔高、同じ塔径の蒸留塔を用いる場合にはホールドアップ液量の多い蒸留塔が反応液の滞留時間即ち反応時間を比較的長くすることができるという意味において好ましい。

#### 【0060】

しかしながら、ホールドアップ液量が多すぎる場合には、滞留時間が長くなるために副反応が進行したり、フラッディングが起りやすくなる。従って、本発明に用いる蒸留塔のホールドアップ液量は蒸留条件や蒸留塔の種類によっても変わり得るが、連続多段蒸留塔の空塔容積に対するホールドアップ液量の容積比で表現して、通常、0.005～0.75で行われる。

#### 【0061】

また、本発明において、連続多段蒸留塔内での反応液の平均滞留時間は、反応条件や多段連続蒸留塔の種類や内部構造（例えば棚段や充填物の種類）によっても異なるが、通常0.001～50時間、好ましくは0.01～10時間、より好ましくは0.05～5時間である。

反応温度は、連続多段蒸留塔内の温度であり、用いる原料化合物であるジアルキルカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物の種類によって異なるが、通常50～350℃、好ましくは100～280℃の範囲で行われる。また反応圧力は、用いる原料化合物の種類や反応温度などにより異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常0.1mmHg～200kg/cm<sup>2</sup>の範囲で行われる。

#### 【0062】

本発明においては、必ずしも溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な不活性溶媒、例えば、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化脂肪族炭化水素類、ハロゲン化芳香族炭化水素類等

を反応溶媒として用いることができる。

また、反応に不活性な物質として窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを反応系に共存させてもよいし、生成する低沸点副生成物の留去を加速する目的で連続多段蒸留塔の下部より、前記の不活性ガスや反応に不活性な低沸点有機化合物をガス状で導入してもよい。

#### 【0063】

本発明を具体的に説明するため以下に反応装置を例示するが、本発明を何ら限定するものではない。

例えば、図1に示すように、ジアルキルカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物からなる原料混合物を導入管(2)より予熱器(5)を経て、リボイラー(10)及びコンデンサー(13)を備えた連続多段蒸留塔(1)へ連続的に導入し、塔底液をリボイラー(10)により加熱することにより、反応及び蒸留を行わせる。連続多段蒸留塔内部で触媒の存在下に生成した高沸点生成物である芳香族カーボネート類を含む液状成分は、塔下部より導管(19)を経て塔底液として連続的に抜き出される。また、反応副生成物である低沸点生成物を含む気相成分は、導管(12)から塔頂ガスとして連続的に抜き出され、コンデンサー(13)で凝縮された後、塔頂液として導管(16)から連続的に抜き出される。塔頂液の一部を導入管(15)から、連続多段蒸留塔の上部に還流させることもできる。

#### 【0064】

また、図2に示すように、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物からなる原料混合物を導入管(2)より予熱器(5)を経て、連続多段蒸留塔(1)へ連続的に導入し、同時に、原料化合物のいずれかで、より低沸点の化合物を導入管(7)より導入して蒸発器(9)で気化させた後、連続多段蒸留塔(1)の下部より連続的に導入することにより、反応及び蒸留を行わせる。連続多段蒸留塔内部で触媒の存在下に生成した高沸点生成物である芳香族カーボネートを含む液状成分は塔下部より導管(19)から塔底液として連続的に抜き出される。また反応副生成物である低沸点生成物を含む気相成分は導管(12)から塔頂ガスとして連続的に抜き出され、コンデンサー(13)で凝縮された後、導管(

16) から塔頂液として連続的に抜き出される。

【0065】

【実施例】

次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

触媒濃度はICP〔高周波誘導結合型プラズマ発光分析計（セイコウ電子社製）〕を用いて分析した。

【0066】

【実施例1】

図1に示されるような、充填物としてステンレス製のディクソンパッキング（6mmφ）を充填した、塔高4m、塔径3インチの充填塔からなる連続多段蒸留塔の塔頂から1mの位置へジメチルカーボネート、フェノール及び触媒から成る混合物を導入管（2）から予熱器（5）を経て該蒸留塔（1）内に、液状で連続的に供給した。反応蒸留に必要な熱量は塔下部液をリボイラーで加熱することにより供給した。反応条件を表1に示す。反応の結果、該蒸留塔の塔底（18）から導管（8）及び（19）を経て触媒成分及び反応生成物であるメチルフェニルカーボネート及びジフェニルカーボネートを含む液を得た。反応の結果を表2に示す。また、この反応液中にはメチルフェニルカーボネートの副反応（脱炭酸反応）によって生成したと考えられるアニソールが0.02重量%含まれていた。この結果はフェノール基準のアニソールの選択率が0.8%であることを示している。また塔頂（17）に設けられた導管（12）から留出するガスを凝縮器（13）で凝縮させた。凝縮液の一部を導管（15）を経て該蒸留塔（1）に還流させ、残りを導管（16）から抜き出した。この凝縮液から低沸点反応生成物であるメタノールが得られた。

【0067】

反応条件を表1に、反応結果を表2に示す。

【0068】

【比較例1】

図3に示される塔高1m、塔径1インチの蒸留塔（63）〔ステンレス製のデ

イクソンパッキング(6mmφ)を充填したもの]と攪拌機(71)を備えた、容量15リットルのオートクレープ型の反応釜(62)へ、実施例1で用いたのと同じ組成の液12.6kgを導管(61)から仕込んだ。攪拌しながら反応釜(62)を電気炉(70)を用いて加熱しながら液温が204℃で一定となるようにして反応を行った。蒸留塔(63)の塔頂(69)から留出するガスは導管(64)を経て凝縮器(65)で凝縮された。凝縮液の一部を導管(67)を経て還流させ、残りを導管(68)から2.1kg/hrの速度で連続的に抜き出した。還流比は0.8であった。凝縮液が4.2kg抜き出された時点で、反応釜(62)を冷却し、反応液を導管(72)から抜き出したところ、その重量は8.4kgであった。本比較例における仕込液量と釜部に残った液量の比は、実施例1における導入管(2)からの供給量と導管(19)からの塔底液抜き出し量の比と同じであった。

## 【0069】

また、ガス成分を凝縮した留出液の留出速度も同じであった。分析の結果、反応液中にはメチルフェニルカーボネートが1.8重量%、ジフェニルカーボネートが0.01重量%、アニソールが0.07重量%含まれていた。

1時間当り、反応液1kg当りの芳香族カーボネートの生成量は、メチルフェニルカーボネートが9g/kg・hrで、ジフェニルカーボネートが0.05g/kg・hrであった。フェノール基準の芳香族カーボネートの選択率はメチルフェニルカーボネートが94%、ジフェニルカーボネートが1%であった。また副生アニソールのフェノール基準の選択率は5%であった。同様な反応を4時間行った結果では、副生アニソールの選択率は7%になっていた。

## 【0070】

実施例1の結果は、メチルフェニルカーボネートの生成量が34g/kg・hr(選択率97%)でありジフェニルカーボネートの生成量が0.5g/kg・hr(選択率2%)であり、副生アニソールの選択率が0.8%(経時的に変化せず一定)であることから、単に蒸留塔を上部に設置したバッチ式の反応釜を用いる方法(比較例1)に比べて、本発明の方法は芳香族カーボネートを高い反応速度で高収率(単位時間当りの生産量が高い)、高選択率で、しかも連続的に製

造できる優れた方法であることがわかる。

【0071】

【実施例2～4】

実施例1と同一の装置を用い、表1に示す反応条件で実験を行った。結果を表2に示す。

【0072】

【実施例5】

図2に示されるような、充填物としてステンレス製のディクソンパッキング（6mmφ）を充填した、塔高4m、塔径3インチの充填塔から成る連続多段蒸留塔（1）の塔頂から1mの位置へジメチルカーボネート、フェノール及び触媒から成る混合物を導入管（2）から予熱器（5）を経て該蒸留塔（1）内に液状で連続的に供給し、フェノールを含むジメチルカーボネートを導入管（7）から導入し、蒸発器（9）を経てガス状で該蒸留塔（1）の塔底部へ供給した。反応条件を表2に示す。反応の結果、該蒸留塔の塔底からは、反応生成物であるメチルフェニルカーボネート及びジフェニルカーボネートを含む液を得た。また、塔頂から留出するガスを凝縮器（13）で凝縮して得た液体から低沸点生成物であるメタノールが得られた。結果を表3及び表4に示す。

【0073】

【実施例6～9】

実施例5で用いたのと同じの装置を用い、表3に示す反応条件で反応を行った。結果を表4に示す。

【0074】

【実施例10】

連続多段蒸留塔として充填塔の代わりに、段数20のシープトレイを装着した塔高6m、塔径10インチの棚段塔を用い、塔頂から0.5mの位置へ供給し、表3に示す反応条件で反応を行う他は実施例5と同様に反応を行った。結果を表4に示す。

【0075】

【表1】

実施例	導入量 2 からの供給液					反応条件		
	流量 (kg/hr)	組 成			塔底温度 (℃)	塔頂圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	還流比	
		ジアルキル カーボネート	芳香族ヒドロ キシ化合物	触 媒				
								種 類 (wt%)
1	6.3	DMC (73.2)	PhOH (26.8)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (6.3)	204	8	0.8	
2	4.2	DMC (57.7)	p-クレゾール (42.3)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (8.5)	203	8	1.5	
3	4.5	DEC (56.3)	PhOH (43.7)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (8.7)	203	8	1.2	
4	3.4	DMC (66.3)	PhOH (33.7)	Ti(OPh) <sub>4</sub> (13.5)	201	8	1.0	

100761

【表2】

実施例	凝縮液 (導管16)		塔頂液 (導管19)		芳香族力一水素一ト類	
	流 量 (kg/hr)	流 量 (kg/hr)	組 成	生 成 量	選 択 率	
					種 類 (wt%)	種 類 (%)
1	2. 1	4. 2	MPC (3. 4 ) DPC (0. 05)	MPC (34) DPC (0. 5)	MPC (97) DPC (2)	
2	1. 3	2. 9	MTC (4. 2 ) DTC (0. 07)	MTC (42) DTC (0. 7)	MTC (97) DTC (2)	
3	1. 3	3. 2	EPC (4. 2 ) DPC (0. 09)	EPC (42) DPC (0. 9)	EPC (96) DPC (3)	
4	1. 1	2. 3	MPC (5. 0 ) DPC (0. 04)	MPC (50) DPC (0. 4)	MPC (98) DPC (1)	

【0077】

【表3】

実施例	導 入 管 2 か ら の 供 給 液					導 入 管 7 か ら の 供 給 液		
	流 量 kg/hr	組 成			流 量 kg/hr	組 成		
		ジアルキル カーボネート 種 類 (wt%)	芳香族ヒドロ キシ化合物 種 類 (wt%)	触 媒 種 類 (mmol/kg)		ジアルキル カーボネート 種 類 (wt%)	芳香族ヒドロ キシ化合物 種 類 (wt%)	
5	2.2	DMC (54.7)	PhOH (45.3)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (9.1)	3.1	DMC (88.8)	PhOH (11.2)	
6	2.2	DMC (53.6)	PhOH (46.4)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (9.0)	3.1	DMC (100)		
7	2.4	DMC (45.3)	PhOH (54.7)	Bu <sub>2</sub> SnO (8.3)	3.0	DMC (85.5)	PhOH (14.5)	
8	2.1	DMC (57.7)	p-クレゾール (42.3)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (9.5)	2.2	DMC (95.5)	p-クレゾール (4.5)	
9	2.3	DEC (56.3)	PhOH (43.7)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (8.7)	2.2	DEC (100)		
10	24.5	DMC (54.2)	PhOH (45.8)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (40)	46.2	DMC (86.5)	PhOH (13.5)	

【0078】

【表 4】

実施例	反 応 条 件			供給液 (導管16)		塔底液 (導管19)		芳香族カーボネート類	
	塔底温度 (°C)	塔頂圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	還流比	流量 kg/hr	流量 kg/hr	組成 種類 (wt%)	生成量 種類 (g/kg·hr)	選 択 率 種 類 (%)	
5	205	8	0	2.3	3.0	MPC (8.7) DPC (0.13)	MPC (87) DPC (1.3)	MPC (97) DPC (2)	
6	205	8	0	2.4	2.9	MPC (8.3) DPC (0.13)	MPC (93) DPC (1.3)	MPC (97) DPC (2)	
7	205	8	0	2.1	3.3	MPC (6.8) DPC (0.06)	MPC (68) DPC (0.6)	MPC (98) DPC (1)	
8	203	8	0	1.4	2.5	MTC (7.2) DTC (0.1)	MTC (72) DTC (1)	MTC (97) DTC (2)	
9	203	8	0	1.3	3.2	EPC (7.1) DPC (0.1)	EPC (71) DPC (1)	EPC (97) DPC (2)	
10	203	8	0	36.6	34.1	MPC (15.7) DPC (0.2)	MPC (157) DPC (2)	MPC (97) DPC (2)	

【0079】

なお、表中の記号は以下の意味をもつものであり、芳香族カーボネートの生成量、及び選択率は下記の（注）に従って表わしてある。

DMC	:	ジメチルカーボネート
DEC	:	ジエチルカーボネート
PhOH	:	フェノール
Pb(OPh) <sub>2</sub>	:	ジフェノキシ鉛
Ti(OPh) <sub>4</sub>	:	テトラフェノキシチタン
Bu <sub>2</sub> SnO	:	ジブチルスズオキシド
MPC	:	メチルフェニルカーボネート
MTC	:	メチルトリルカーボネート
EPC	:	エチルフェニルカーボネート
DPC	:	ジフェニルカーボネート
DTC	:	ジトリルカーボネート
wt%	:	重量%

(注) 芳香族カーボネートの生成量は1時間当り、塔底液1kg当りのg数で表した。

【0080】

芳香族カーボネートの選択率は原料の芳香族ヒドロキシ化合物基準である。

【0081】

【発明の効果】

本発明の方法により、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を原料として、アルキルカーボネート、ジアリールカーボネート又はこれらの混合物からなる芳香族カーボネート類を連続的に高収率、高選択率で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明を実施するためのプロセス例の概略図である。

【図2】

本発明を実施するためのプロセス例の概略図である。

【図3】

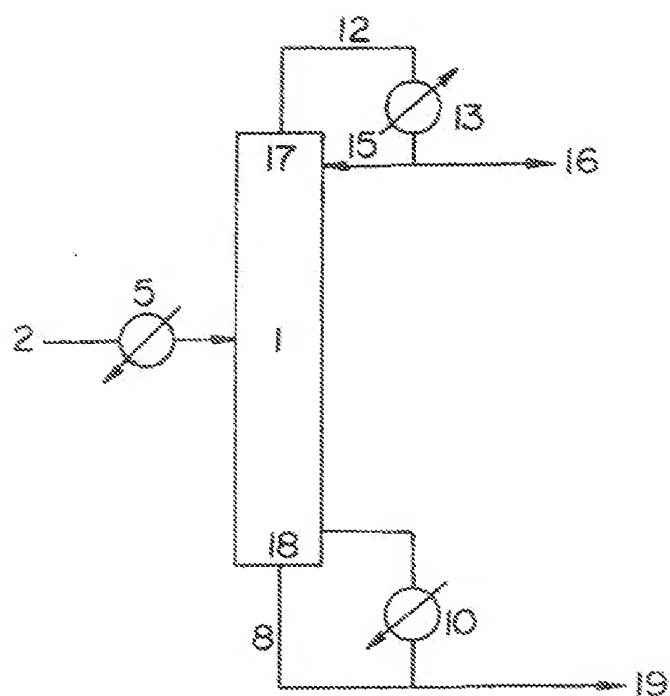
比較例1で用いた反応装置の概略図である。

【符号の説明】

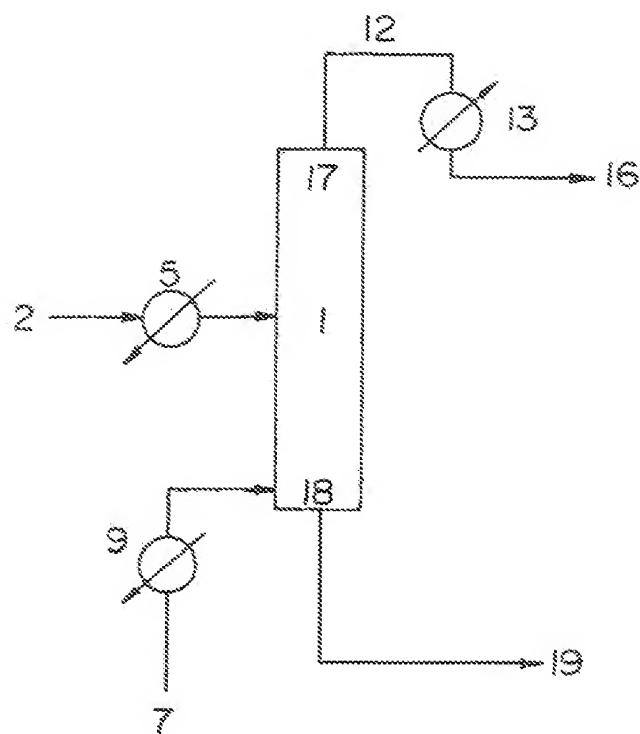
- 1 連続多段蒸留塔
- 2、7、15 導入管
- 5 予熱器
- 8、12、16、19 導管
- 9 蒸発器
- 10 リボイラー
- 13 凝縮器
- 17 塔頂
- 18 塔底
- 61、67 導入管
- 62 反応釜
- 63 蒸留塔
- 64、68、72 導管
- 65 凝縮器
- 69 塔頂
- 70 電気炉
- 71 攪拌器

【書類名】 図面

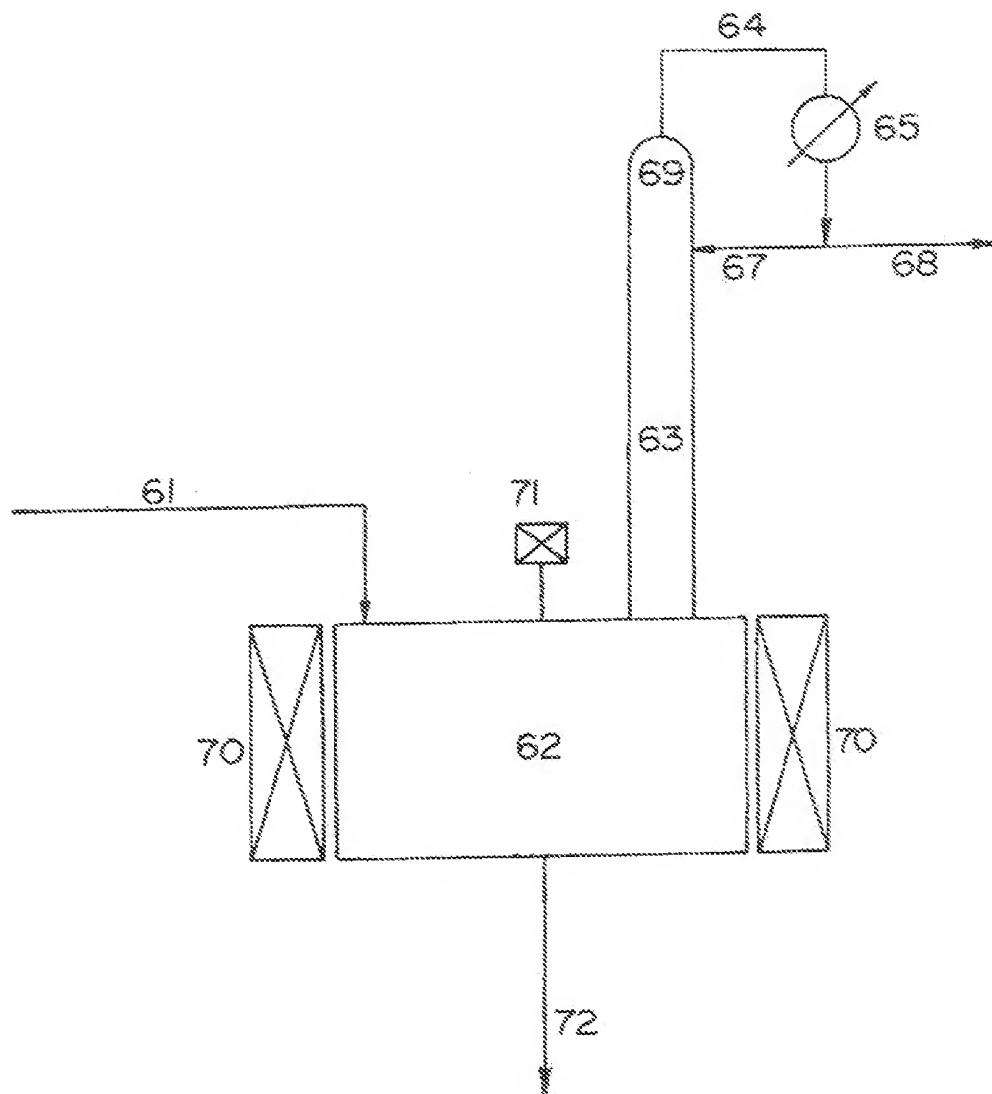
【図1】



【図2】



【図3】



第1頁の続き

⑤Int. Cl. *	識別記号	庁内整理番号
// B 01 J	23/14 27/04 27/08 27/122 27/125 27/232 27/236 29/06 31/02 31/04 31/12 31/20 31/22	1 0 1
C 07 B	61/00	3 0 0